

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3521 060 A 1**

⑤ Int. Cl. 4:
F25J 1/00
F 25 B 9/00

②① Aktenzeichen: P 35 21 060.5
②② Anmeldetag: 12. 6. 85
②③ Offenlegungstag: 12. 12. 85

Behörden Eigentum

DE 3521060 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
12.06.84 IT 21 353A/84

⑦① Anmelder:
Snamprogetti S.p.A., Mailand/Milano, IT

⑦④ Vertreter:
Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Frhr. von Pechmann, E.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz,
R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦② Erfinder:
Gazzi, Luigi, Mailand/Milano, IT; Sguera, Oronzo, S.
Donato Milanese, Mailand/Milano, IT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum Kühlen und Verflüssigen von Gasen

Verfahren zum Kühlen und Verflüssigen von Gasen oder Gasgemischen mit tiefen Siedepunkten in drei geschlossenen Kühlkreisen in Serie unter Verwendung dreier verschiedener Kühlmittel, die Gemische von Substanzen sind und das dritte Kühlmittel auch eine einzige Substanz sein kann. Das zu verflüssigende Gas wird zuerst teilweise vorgekühlt durch das dritte Kühlmittel, von dem zweiten Kühlmittel verflüssigt und von dem ersten Kühlmittel schließlich nachgekühlt, während das erste Kühlmittel von dem zweiten Kühlmittel gekühlt und ganz oder teilweise kondensiert wird, welches letzteres seinerseits vom dritten Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert wird, wobei gleichzeitig ein Vorkühlen des ersten Kühlmittels stattfindet.

DE 3521060 A1

PATENTANWÄLTE
WUESTHOFF-v. PECHMANN-BEHRENS-GOETZ
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

3521060

1A-59 458

Anm.: Snamprogetti S.p.A.

- 19 -

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDR. WUESTHOFF (1927-1956)
DIPLOM.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPLOM.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPLOM.-ING.; DIPLOM.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GOETZ
D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEX: 524 070
TELEFAX: VIA (089) 2 71 60 63 (III)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Kühlen und Verflüssigen von Gasen oder Gasgemischen mit niederem Siedepunkt, dadurch gekennzeichnet, daß drei geschlossene Kühlkreise für drei Kühlmitteln durchlaufen werden, wobei das erste oder Hauptkühlmittel und das zweite Kühlmittel und gegebenenfalls auch das dritte Kühlmittel aus mehreren Stoffen bestehen und man das zu verflüssigende Gas zuerst zumindest teilweise vorkühlt mit dem dritten Kühlmittel, dann verflüssigt mit dem zweiten Kühlmittel und nachkühlt mit dem dritten Kühlmittel, während das erste Kühlmittel durch das zweite Kühlmittel gekühlt und ganz oder teilweise kondensiert wird und es selbst durch das dritte Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert worden ist, wodurch auch ein Vorkühlen des ersten Kühlmittels stattfindet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem ersten Kühlkreis das erste Kühlmittel in gasförmigem Zustand zumindest einmal verdichtet, mit dem dritten Kühlmittel vorgekühlt und mit dem zweiten Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert wird, in einem Ventil eine Entspannung eintritt oder mit dem zweiten Kühlmittel eine teilweise Kondensation erfolgt und die sich bildenden flüssigen und dampfförmigen Phasen getrennt, kon-

densiert, nachgekühlt, entspannt und zumindest teilweise verdampft werden, vor Zumischen zu der flüssigen Phase, die zuvor nachgekühlt und auf den gleichen Verdampfungsdruck der Dampfphase expandiert worden ist, man das erhaltene Gemisch im Gegenstrom verdampft bei gleichzeitigem Nachkühlen des verflüssigten Gases und mit den flüssigen und dampfförmigen Phasen, und gegebenenfalls vor dem neuerlichen Verdichten wieder aufwärmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Kühlkreis das erste Kühlmittel gasförmig komprimiert, zumindest teilweise mit dem dritten Kühlmittel vorgekühlt und mit dem zweiten Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert wird und das Kondensat nach Nachkühlen in zumindest zwei Ströme aufgeteilt wird, die zuerst expandiert werden und zwar der eine Teilstrom auf einen ausreichend geringen Druck, um ein weiteres Kühlen vor dem Verdampfen zu ermöglichen, und der (die) andere(n) Teilstrom(ströme) auf höhere Drücke, woraufhin das nachzukühlende verflüssigte Gas und die gleiche Flüssigkeit durch Verdampfen im Gegenstrom nachgekühlt werden, worauf schließlich vor einem neuerlichen Verdichten und Zusammenführen der Ströme ein Aufwärmen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Aufwärmen der Ströme mit einem Teil des zweiten Kühlmittels vornimmt, welches vorher durch das dritte Kühlmittel kondensiert worden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei zwei Teilströmen die neuerliche Verdichtung dadurch erfolgt, daß zuerst der Niederdruck-Teilstrom auf den Druck des Höherdruck-Teilstroms gebracht wird und dann das Mischen erfolgt, nachdem gegebenenfalls aus dem Höherdruck-Teilstrom der restliche Kälteinhalt gewonnen worden ist, und schließlich das Gemisch auf Enddruck verdichtet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den restlichen Kälteinhalt des Höherdruck-Teilstroms durch Vorkühlen eines Teils des ersten Kühlmittels nach Kompression verwertet.

5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Kühlkreis das zweite
10 Kühlmittel in gasförmigem Zustand zumindest einmal verdichtet, mit dem dritten Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert, mit sich selbst nachgekühlt und dann in zumindest
15 zwei Teilströme aufgeteilt wird, die zuerst expandiert werden und zwar der erste auf einen niederen Druck und der oder die andere(n) auf höhere Drucke, worauf im Gegenstrom durch Wärmeaustausch mit verflüssigtem Gas und mit erstem
Kühlmittel und mit dem gleichen zweiten Kühlmittel, welches nachgekühlt ist, vor neuerlicher Verdichtung und Mischung der beiden Ströme verdampft wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Kühlkreis das
20 zweite Kühlmittel im Gaszustand mindestens einmal verdichtet wird, mit dem dritten Kühlmittel gekühlt und vollständig kondensiert wird und das Gas in zwei Teilströme unterteilt und diese nachgekühlt werden, der erste durch das
erste Kühlmittel und der oder die andere(n) mit der gleichen Flüssigkeit, woraufhin die Ströme vereinigt werden und der Strom
25 nochmals in zumindest zwei Teilströme aufgeteilt wird, die zuerst expandieren können und zwar der erste auf niederen Druck und der oder die weitere(n) auf höheren Druck, und
im Gegenstrom mit zu verflüssigendem Gas und erstem Kühlmittel und einem Teil des gleichen Kühlmittels, welches nachgekühlt werden soll, vor neuerlichem Verdichten und Zusammenführen der Teilströme verdampfen kann.
30

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilstrom mit höchstem Druck des zweiten Kühlmittels vor dem neuerlichen Verdichten

aufgewärmt wird unter gleichzeitiger Abkühlung eines Teils des zu verflüssigenden Gases.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß in dem dritten Kühlkreis das
5 dritte Kühlmittel eine einzige Substanz ist und zwei, drei
oder vier Stufen oder Verdampfungstemperaturniveaus vorge-
sehen sind.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß im dritten Kühlkreis bei einem ge-
10 mischten dritten Kühlmittel dieses im Gaszustand verdich-
tet, durch äußere Kühlung gekühlt und vollständig kon-
densiert, nachgeköhlt und aufgeteilt wird in eine Vielzahl
von Strömen, die unter unterschiedlichen Drucken ver-
dampft werden unter Verwertung deren Kälteinhalts
15 für die Nachkühlung des dritten Kühlmittels,
Kondensation des zweiten Kühlmittels und Vorkühlung zu-
mindest eines Teils des zu verflüssigenden Gases.
12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß das erste Kühlmittel 40 bis
20 70 mol% Methan, 30 bis 50 mol% Ethen und/oder Ethan, 0 bis
10 mol% Stickstoff und 0 bis 5 mol% Propen und/oder Propan
enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß das erste Kühlmittel 65 bis
25 85 mol% Methan, 5 bis 35 mol% Ethan und/oder Ethen und
0 bis 15 mol% Stickstoff enthält.
14. Verfahren nach Anspruch 1 und 7 oder 8, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß das zweite Kühlmittel 0
bis 15 mol% Methan, 65 bis 90 mol% Ethen und/oder Ethan und
30 5 bis 35 mol% Propen und/oder Propan enthält.

3521060

59 458

5 - 23 -

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß das dritte Kühlmittel Pro-
pan, Propen, Ammoniak oder FREON ist.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch g e -
5 k e n n z e i c h n e t , daß das dritte Kühlmittel 25 bis
75 mol% Ethen und/oder Ethan und 75 bis 25 mol% Propen
und/oder Propan enthält.

1A-59 458

3521060

Anm.: Snamprogetti S.p.A.

DR.-ING. FRANZ WUESTHOFF
DR. PHIL. FREDA WUESTHOFF (1927-1956)
DIPLO.-ING. GERHARD PULS (1952-1971)
DIPLO.-CHEM. DR. E. FREIHERR VON PECHMANN
DR.-ING. DIETER BEHRENS
DIPLO.-ING.; DIPLO.-WIRTSCH.-ING. RUPERT GOETZ

D-8000 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2

TELEFON: (089) 66 20 51
TELEGRAMM: PROTECTPATENT
TELEX: 5 24 070
TELEFAX: VIA (089) 2 71 60 63 (III)

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zum Kühlen und Verflüssigen von Gasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kühlen und Verflüssigen eines Gases mit einem tiefen Siedepunkt wie Erdgas oder Gemische, die zumindest eine bei tiefer Temperatur siedende Komponente enthalten.

- 5 Bekannte Verfahren für derartige Prozesse sind die sogenannten Kaskadenverfahren, bei denen das zu kühlende Gas allmählich verflüssigt wird durch aufeinanderfolgenden Wärmeaustausch mit mehreren Kühlmedien sinkender Siedetemperaturen.
- 10 Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Notwendigkeit, mehrere Wärmeaustauscher zu betreiben, was auch für rotierende Anlagen gilt. Dadurch steigen die Kosten für die Anlage und sinkt die Betriebssicherheit. Aufgrund der Art der Kühlmedien, bei denen es sich meistens um sehr reine oder
- 15 fast reine Verbindungen handelt, kommt es zu flachen stufenartigen Heizkurven, mit denen es nicht gelingt, die Kühlkurve für das zu kühlende Gas, die mehr oder weniger geneigt und von ununterbrochener Form sein soll, zu er-

reichen. Dies ist auch die Ursache für die relativ geringe Effizienz des Kühlzykluses und von Energieverlusten.

Es sind auch Gasverflüssigungsverfahren bekannt, bei denen ein Wärmeaustausch mit Mehrkomponenten-Kühlmedien unter
5 vollständiger oder teilweiser Kondensation stattfindet, bei denen man eine Flüssigkeitsmenge erhält, die beim Verdampfen im Gegenstrom zu dem zu verflüssigenden Gas weitgehend dessen Kühlkurve folgt, zumindest in deren wichtigsten Teilen. In diesem Fall ist es auch möglich, einen
10 einzigen Kompressor anzuwenden, wodurch die Anlage sehr vereinfacht wird. Obwohl dies als Vorteil angesehen werden kann, ist bei der Verflüssigung von Erdgas die zur Zeit wirtschaftlich interessante Größe einer Industrieanlage derart, daß ein einziger Kompressor mit einer höheren Leistung benötigt wird, wie sie derzeit in Industrieanlagen
15 üblich ist. Daher wurden Verfahren mit gemischtem Kühlmittel wie angegeben zwar angewandt, jedoch ein Mehrkomponenten-Kühlmittel oder ein reines Hilfskühlmittel für das Vorkühlen des Erdgases in der gleichen Anlage oder getrennt
20 davon und ein Hauptkühlmittel eingesetzt. In diesem Fall benötigt man zwei geschlossene Kühlkreise, jeder mit einem Kompressor. Die Leistungsfähigkeit oder Effizienz dieser Kreise ist größer, da das Hauptkühlmittel innerhalb des in Frage kommenden Temperaturbereichs an die Kühlkurve von
25 Erdgas besser angepaßt werden kann.

Dies setzt jedoch voraus, daß das Hauptkühlmittel verdampft immer in Gegenwart seiner Dampfphase, was eine perfekte Verteilung der Phasen des Kühlmittels von einem zum anderen Ende des Wärmeaustauschers ohne einer Phasentrennung voraussetzt. Dies erreicht man durch die Anwendung von Wärmeaustauschern in der Art von Schlangenkühlern, also um einen
30 zylindrischen Kern aufgewickelte Rohre.

Obwohl Wärmeaustauscher dieser Art mit sehr hoher Sicherheit und Effizienz zur Verfügung stehen, sind ihre Kosten doch beträchtlich und darüberhinaus ist das Gewicht und die Gesamtdimension oder der Raumbedarf doch beträchtlich und
5 stellt einen gewissen Nachteil dar.

Aufgabe der Erfindung ist nun ein Verfahren optimaler energetischer Effizienz und relativ geringer Investitionskosten, welches obige Nachteile nicht besitzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gelangen drei geschlossene Kühlkreise in Serie mit drei unterschiedlichen Kühlmitteln zur Anwendung. Das erste oder Hauptkühlmittel besteht aus mehreren Stoffen, ebenso wie das zweite Kühlmittel, während das dritte Kühlmittel ein Gemisch oder eine
10 einzige Substanz sein kann. Das zu verflüssigende Gas wird
15 zuerst zumindest teilweise mit Hilfe des dritten Kühlmittels vorgekühlt, dann mit dem zweiten Kühlmittel verflüssigt und schließlich mit dem ersten Kühlmittel nachgekühlt, wobei das erste Kühlmittel von dem zweiten Kühlmittel gekühlt und ganz oder teilweise kondensiert wird, welches
20 seinerseits das dritte Kühlmittel kühlt und vollständig kondensiert, das wieder die Vorkühlung des ersten Kühlmittels bewirkt.

Im ersten Kühlkreis erfolgt mit dem ersten Kühlmittel in gasförmigem Zustand zumindest eine Kompression. Es wird
25 vorgekühlt durch Wärmeaustausch mit dem dritten Kühlmittel, weitergekühlt und ganz oder teilweise kondensiert durch Wärmeaustausch mit dem zweiten Kühlmittel, dann gegebenenfalls in einem Ventil entspannt, worauf die Phasentrennung flüssig/Dampf und die Kondensation, Nachkühlung und Expansion
30 und zumindest teilweise Verdampfung stattfindet, bevor sie mit der gleichen flüssigen Phase vor dem Nachkühlen und Expandieren auf den gleichen Verdampfungsdruck als die Dampfphase gemischt wird. Das so gebildete Gemisch wird durch

Wärmeaustausch im Gegenstrom mit sowohl verflüssigtem Gas, welches nachgekühlt werden soll, und flüssigen und dampfförmigen Phasen verdampft und gegebenenfalls vor dem neuerlichen Komprimieren überhitzt.

- 5 Der erste Kühlkreis ist nur für das Nachkühlen des verflüssigten Gases vorgesehen; er arbeitet in einem Temperaturbereich näher an den tiefen Temperaturen und auch unter verringerter Wärmebelastung.

Die Kondensation des zu verflüssigenden Gases ist durch das
10 zweite Kühlmittel gewährleistet. Die Folge davon ist die Verringerung des Hauptnachteils auf ein tragbares Ausmaß, d.h. die Notwendigkeit der Anwendung eines aufwendigen Schlangenkühlers.

- Nach obigem kann der Kondensationsdruck des ersten Kühlmittels über den erforderlichen Wert ansteigen, um eine
15 notwendige Teilkondensation bei der minimalen Temperatur des zweiten Kühlmittels zu erreichen, so daß die gesamte Kondensation bei einer Temperatur über der minimalen Temperatur des zweiten Kühlmittels erfolgen kann. Der Zweck
20 einer solchen weiteren Verdichtung ist die Übertragung von Kühlarbeit vom zweiten Kreis auf den ersten Kreis. Den gleichen Zweck hat das mögliche Aufwärmen oder Überhitzen des ersten Kühlmittels vor der Kompression. Ein solches mögliches Aufwärmen kann gegen das Kühlen eines Teils des kondensierten
25 zweiten Kühlmittels erfolgen.

- Die Bedeutung einer derartigen Übertragung liegt darin, daß es in der Großtechnik oft vorteilhaft oder gar notwendig ist, in der gleichen Anlage Kompressoren nahezu gleicher Leistung anzuwenden, die folglich von gleichen Antriebs-
30 aggregaten betätigt werden.

Der erste Kühlkreis kann in der Weise abgewandelt werden, daß das erste Kühlmittel nach Kompression im Gaszustand zumindest teilweise durch Wärmeaustausch mit dem dritten Kühlmittel vorgekühlt wird, das Kühlen und die vollständige Kondensation durch Wärmeaustausch mit dem zweiten Kühlmittel erfolgt und das Nachkühlen erreicht wird durch eine Aufteilung in zumindest zwei Ströme. Diese werden zuerst expandiert und zwar der erste auf einen Druck tief genug, um ein weiteres Kühlen vor dem Verdampfen zu gestatten, und der oder die andere(n) Strom bzw. Ströme auf höhere Drucke als der erste, so daß im Gegenstrom durch Wärmeaustausch sowohl mit dem nachzukühlenden verflüssigten Gas als auch mit der nachzukühlenden eigenen Flüssigkeit ein Verdampfen stattfindet, worauf schließlich möglicherweise ein Aufwärmen vorgenommen wird vor dem neuerlichen Verdichten und Vereinigen der beiden Ströme.

Das möglicherweise vorzunehmende Aufwärmen der beiden Ströme kann durch Nachkühlen eines Teils des zweiten Kühlmittels, welches bereits durch das dritte Kühlmittel kondensiert ist, erfolgen.

Die neuerliche Verdichtung, z.B. bei zwei Strömen, kann dadurch erfolgen, daß der Niederdruck-Teilstrom bis auf den Druck des Höherdruck-Teilstroms komprimiert wird, nachdem gegebenenfalls dessen Kälteinhalt nutzbar gemacht worden ist z.B. zum Vorkühlen eines Teils des gleichen ersten Kühlmittels nach der Kompression, worauf das erhaltene Gemisch auf Enddruck verdichtet wird. Der Wärmeaustausch bei niedrigerer Temperatur des ersten Kühlmittels kann, wie erwähnt, ohne Nachteile mit einem Plattenaustauscher erfolgen.

Beim zweiten Kühlkreis für das zweite Kühlmittel erfolgt zumindest eine Kompression in Gaszustand. Es wird dann ge-

M

kühlt und insgesamt kondensiert durch Wärmeaustausch mit dem dritten Kühlmittel und mit sich selbst nachgekühlt. Dann erfolgt eine Aufteilung in zumindest zwei Ströme, die zuerst expandiert werden, nämlich der erste auf einen niederen Druck und die anderen auf unterschiedlich höhere Drücke, worauf ein Verdampfen im Gegenstrom durch Wärmeaustausch mit sowohl dem zu verflüssigenden Gas als auch dem ersten Kühlmittel und mit dem gleichen zweiten Kühlmittel, welches nachgekühlt werden soll, stattfindet vor dem neuerlichen Komprimieren und Mischen der Ströme.

Bei zwei Strömen kann man die neuerliche Verdichtung und Mischung der beiden Ströme erreichen, indem der Niederdruck-Teilstrom in einem Kompressor mit Seitenzuführung für den Höherdruck-Teilstromverdichtet wird.

- Die Verflüssigung des Gases und des ersten Kühlmittels kann in einem einzigen Austauscher stattfinden oder in mehreren parallel angeordneten Austauscheraggregaten, wobei alle eintretenden und austretenden Ströme einphasig sind. Dazu eignen sich beispielsweise Plattenaustauscher.
- Durch die Einphasigkeit aller eintretenden Ströme sind die Probleme mit der gleichmäßigen Verteilung der Phasen vermieden.

Eine Abwandlung des zweiten Kühlkreises nach Verdichtung im gasförmigen Zustand, Kühlung und vollständige Kondensation durch Wärmeaustausch mit dem Kühlmittel besteht darin, daß eine erste Aufteilung in zwei Ströme stattfindet. Diese werden nachgekühlt, der erste durch Wärmeaustausch mit dem ersten Kühlmittel und der zweite durch Wärmeaustausch mit dem gleichen zweiten Kühlmittel; die Teilströme werden wieder vereinigt, woran sich eine zweite Aufteilung in zu-

mindest zwei Ströme anschließt. Diese werden zuerst expandiert, nämlich der erste auf niederen Druck und die restlichen auf unterschiedlich höhere Drucke. Es erfolgt dann ein Verdampfen durch Wärmeaustausch im Gegenstrom sowohl mit dem zu verflüssigenden Gas wie auch mit dem ersten Kühlmittel und einem Teil des gleichen zweiten nachzukühlenden Kühlmittels bevor die Ströme neuerlich verdichtet und dann vereinigt werden.

Es ist auch möglich, den Strom höheren Drucks des zweiten Kühlmittels vor dem neuerlichen Verdichten aufzuwärmen unter Verwertung seiner Kälteinhalt um beispielsweise einen Teil des zu verflüssigenden Gases vorzukühlen.

Das dritte Kühlmittel kann eine einzige Substanz sein. In diesem Fall ist der dritte Kühlkreis ein üblicher Kühlkreis unter Verwendung von Propan, Propen, Ammoniak, einem Chlorfluorkohlenstoff, wie er üblicherweise als Kühlmittel zur Anwendung gelangt ("Freon"), oder eines anderen Gases. Dieser Kühlkreis soll zwei, drei oder vier Stufen umfassen, d.h. Verdampfungstemperaturniveaus. Das dritte Kühlmittel kann aber auch ein Gemisch von zwei oder mehreren Gasen sein.

Ist das dritte Kühlmittel ein Gemisch, so umfaßt der dritte Kühlkreis ein Verdichten der Gase, Kühlen und vollständige Kondensation durch Wärmeaustausch mit einer äußeren Kühlquelle, wie Luft oder Seewasser, ein Nachkühlen und eine Aufteilung in mehrere Ströme, die unter unterschiedlichen Drucken verdampft werden, derart, daß der Kälteinhalt für ihre eigene Nachkühlung und für die Kondensation des zweiten Kühlmittels und für die Vorkühlung zumindest eines Teils des zu verflüssigenden Gases verwertet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Zusammenstzung des ersten Kühlmittels bei der Ausführungsform mit Phasen-

13

trennung, Verdampfung unter einem einzigen Druck und Rückmischen des Kühlmittels an einem bestimmten Punkt des Wärmeaustauschs wie folgt:

- 5 0 bis 10 mol% Stickstoff
 40 bis 70 mol% Methan
 30 bis 70 mol% Ethen und/oder Ethan
 0 bis 5 mol% Propen und/oder Propan

- Bei der Ausführungsform mit Gesamtkondensation und Verdampfung unter zwei Drucken in einem Plattenaustauscher
10 soll das erste Kühlmittel

0 bis 15 mol% Stickstoff
65 bis 85 mol% Methan und
5 bis 35 mol% Ethen und/oder Ethan

enthalten.

- 15 Das zweite Kühlmittel soll

0 bis 15 mol% Methan
65 bis 90 mol% Ethen und/oder Ethan und
5 bis 35 mol% Propen und/oder Propan

enthalten.

- 20 Das dritte Kühlmittel - wenn es nicht eine einzige Substanz ist - soll

25 bis 75 % Ethen und/oder Ethan und
75 bis 25 % Propen und/oder Propan

enthalten.

- .25 Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf:

14

- a) Die Kälteaus-tauscher können Plattenaustauscher sein, die wegen der geringen Kosten je Austauschereinheit und dem geringen Druckverlust Vorteile aufweisen. Sie sind anpassungsfähig und kompakt. Dies gilt für den ersten
- 5 Kühlkreis bei Verdampfen unter zwei Drucken, indem alle Ströme praktisch einphasig sind, jedoch auch in gewissem Ausmaß für die Ausführungsform mit einem Druck aus zwei Gründen, nämlich: Da die Größe des Nachkühlaustauschers viel geringer ist als der Nachkühl/Verflüssiger nach dem
- 10 Stand der Technik, selbst wenn es sich dabei um einen Schlangenkühler handelt, sind doch die wirtschaftlichen Nachteile wesentlich geringer. Der wirtschaftliche Grund ist, daß bei Betrieb mit verringerter Dimension es möglich ist, derartige Übergrößen hinzunehmen, um eine mög-
- 15 liche Verringerung der Effizienz durch Einbau von Plattenaustauschern akzeptabel zu machen.
- b) Große Flexibilität, wodurch die Anpassung an Art und Bedingungen des zu verflüssigenden Gases berücksichtigt werden kann, während gleichzeitig optimale thermodynamische Effizienz nicht nur bei unterschiedlich ausgelegten
- 20 Anlagen sondern auch beim Betrieb erhalten werden, z.B. bei einer nicht vorhersehbaren Änderung des zu verflüssigenden Gases. Eine solche Flexibilität beruht in der Hauptsache auf folgenden Tatsachen des erfindungsgemäßen
- 25 Verfahrens: Anpassungsfähigkeit der Zusammensetzung des ersten Kühlmittels hinsichtlich seines Gehaltes an Methan, Stickstoff, Ethen, Ethan, Propen und Propan; Anpassungsfähigkeit der Zusammensetzung des zweiten Kühlmittels hinsichtlich seines Gehalts an Methan, Ethen,
- 30 Ethan, Propen und Propan; Verdampfungsdruck im ersten Kühlkreis; Verhältnis der Strömungsraten der ersten Kühlmittel, die unter unterschiedlichen Drucken verdampft sind; Verdampfungsdruck im zweiten Kühlkreis; Verhältnis der Strömungsraten des zweiten Kühlmittels,

verdampft unter unterschiedlichen Drucken; Verhältnis
der Strömungsraten von Flüssigkeit und Dampf des ersten
Kühlmittels nach teilweiser Kondensation durch das zwei-
te Kühlmittel oder vollständiger Kondensation und an-
5 schließender Expansion.

Die Erfindung wird anhand der beiliegenden Fliebschemata
weiter erläutert.

Beispiel 1 (Fig. 1)

Bei diesem Verfahren zur Kühlung und Verflüssigung von z.B.
10 Erdgas sind die drei Kühlkreise hinsichtlich Überdruck und
Expansion des ersten Kühlmittels ausgeglichen. Das entspre-
chend vorbehandelte Erdgas tritt über Leitung 1 mit 35°C
unter einem Druck von 53,4 bar in die Anlage ein. Es ent-
hält

15 98,05 mol% Methan
0,14 mol% Ethan und
1,81 mol% Stickstoff.

Das Erdgas wird in dem Austauscher 2 unter fallenden Drücken
durch Verdampfen von Propan als Kühlmittel gekühlt und ver-
20 läßt den Austauscher mit -30°C und einem Druck von 52 bar.

Es gelangt über eine Leitung 3 in einen Austauscher 4, wo
es weiter gekühlt und vollständig verflüssigt wird durch das
zweite Kühlmittel.

Am Ausgang des Austauschers 4 erhält man etwas Kondensat
25 mit einer Temperatur von -95°C und einem Druck von 50 bar.
Das verflüssigte Erdgas geht dann über eine Leitung 5 in
einen Austauscher 6 zur Nachkühlung mit dem ersten Kühl-
mittel. Vom Austauscher 6 wird das verflüssigte Erdgas

- 24 -

16

über eine Leitung 7 mit einer Temperatur von -154°C unter einem Druck von 48,4 bar zur Lagerung geführt.

Das erste Kühlmittel enthält

62,18 mol% Methan

5 34,45 mol% Ethen und

3,37 mol% Stickstoff.

Es verläßt im Dampfzustand den Austauscher 6 mit -98°C unter einem Druck von 1,2 bar und gelangt über eine Leitung 8 in einen Austauscher 9, in welchem es aufgewärmt wird auf -40°C , um dann über eine Leitung 10 mit einem Druck von 0,9 bar in einen Kompressor 11 geführt zu werden.

Der Kompressor 11 ist beispielsweise ein Zentrifugalverdichter mit sechs Läufern und verdichtet das Gas auf 8,6 bar bei gleichzeitiger Erwärmung auf 89°C.

15 Jetzt ist ein Zwischenkühlen erforderlich, um ein weiteres
Verdichten zu ermöglichen. Das Gas gelangt über Leitungen
12, 13 in den Austauscher 14, z.B. einen Seewasseraustau-
scher, in welchem es auf 40°C abgekühlt und auf 8,1 bar ge-
bracht wird, dann in einen Kompressor 15 über einen Austauscher
20 16, in welchem der restliche Teil aus dem Kompressor 15
verdichtet wird und schließlich in einen Austauscher 17 und
über eine Leitung 18, in der das Gas mit 35°C und 38 bar in
den Austauscher 2 geführt wird, wo es durch den Propankreis
auf -30°C bei einem Druck von 37,5 bar gekühlt wird.

25 Den Austauscher 2 verläßt das Gas über eine Leitung 19 und gelangt in den Austauscher 4, wo es vollständig verflüssigt wird und zwar nicht auf -95°C wie alle anderen warmen Ströme in diesem Austauscher, sondern auf $-76,4^{\circ}\text{C}$ unter einem Druck von 37,1 bar.

Dazu muß der Austauscher 4 mit einem seitlichen Austritt für den Durchfluß des ersten Kühlmittels ausgestattet sein. Eine Leitung 20 führt die Flüssigkeit zu einem Ventil 21, in welchem ein Druck von 18,2 bar eingestellt wird, während
5 die Temperatur infolge der Verdampfung von etwa 21,3 % der Flüssigkeit -95°C erreicht.

Die Phasen werden dann in einem Separator 22 getrennt. Die Dampfphase verläßt ihn über Kopf über eine Leitung 24 und geht in den Austauscher 6, den sie als nachgekühltes Kondensat mit -154°C verläßt und in einem Kreis mit Ventil 25
10 nochmal mit 160°C in den Austauscher eintritt. Das obere Rohrbündel wird benetzt und das Kondensat strömt unter Verdampfung abwärts, wo es eine Temperatur von -142°C hat. Die flüssige Phase aus dem Separator wird vom unteren Rohrbündel des Austauschers 6 auf -140°C vorgekühlt und gelangt
15 dann über einen Kreis mit Ventil 26 und einem Druck von 1,5 bar wieder in den Austauscher 6, wo sie mit der Dampfphase, die aus dem oberen Rohrbündel absteigt, sich vermischt und man schließlich einen Strom von -143°C erreicht.

20 Das das untere Rohrbündel benetzende Gemisch sinkt ab unter vollständiger Verdampfung unter Abgabe seiner gesamten Kälteinhalte, der für das Nachkühlen des verflüssigten Erdgases benötigt wird sowie auch um selbst nachgekühlt zu werden und ein Kondensieren und Kühlen der eigenen Dampfphase zu erreichen.
25

Das Gas verläßt den Austauscher 6 am Boden über eine Leitung 8, womit der Kreis geschlossen ist.

Das zweite Kühlmittel, enthaltend

30 10 mol% Methan
80,4 mol% Ethen und
9,6 mol% Propan

18

wird in einem Kompressor 27 auf 26 bar verdichtet, wobei die Temperatur auf 104°C steigt. Von dort gelangt es über eine Leitung 28 in einen Kühler 29, z.B. einen Seewasserkühler, in dem die Temperatur auf 35°C gesenkt wird. Daraus

5 gelangt es über eine Leitung 30 in den Austauscher 2 zur vollständigen Kondensation von Propan. Dieses verläßt den Austauscher mit -30°C unter einem Druck von 25,1 bar über eine Leitung 31 und wird geteilt in zwei Teilströme von 23 %

10 durch Leitung 32 in den Austauscher 9, wo dieser Strom nachgekühlt wird auf -95°C und dann über eine Leitung 33 dem anderen über eine Leitung 34 herankommenden Teil zugemischt wird, nachdem letzterer im Austauscher 4 auf -95°C gekühlt worden ist. Das wieder hergestellte zweite Kühlmittel in der Leitung 35 wird nochmals in zwei Teilströme aufgeteilt,

15 wobei der erste Teilstrom über eine Leitung 36 mit Ventil 32 unter einem Druck von 2 bar mit einer Temperatur von -99,63°C in den Austauscher 4 geführt wird, den ein Dampfstrom mit -33°C und einem Druck von 1,6 bar verläßt und über Leitung 34

20 eintritt. Der zweite Teilstrom gelangt über eine Leitung 39 mit Ventil 40 in den Austauscher 4, wo er verdampft und der Dampf über eine Leitung 41 ebenfalls dem Kompressor 27 zugeleitet wird.

Bei dem dritten Kühlkreis handelt es sich um einen üblichen

25 vierstufigen Propankreis, dessen wesentliche Teile ein Kompressor 42, ein Kondensator 43 z.B. ein Seewasserkühler, und die Separatoren 44, 45, 46 sowie der Wärmeaustauscher 2 sind, der in diesem Fall ein Plattenaustauscher sein kann, jedoch auch durch eine entsprechende Anzahl an Rohrbündel-

30 austauschern in der Form eines Kochers bestehen kann, dessen einziger Nachteil ist, daß sich die Ventile und deren Zu- und Ableitungen entsprechend den Bezugszeichen 47, 48, 49, 50 entsprechend vervielfachen.

19

Bei diesem Beispiel wird handelsübliches Propan bei 40°C und 12,9 bar kondensiert und geht, wie bereits erwähnt, in die Vorwärmer/Separatoren über Ventile 51, 52 bzw. 53 bei 16°C und 66 bar, -6°C und 2,9 bar bzw. -22°C und 125 bar.

- 5 Im Ventil 47 erreicht Propan -32°C unter einem Druck von 0,4 bar. Da Propan eine reine Flüssigkeit ist, verdampft es praktisch bei konstanter Temperatur und wird mit Hilfe des Zentrifugalkompressors 42 abgesaugt.

- 10 Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden 268,6 t/h Erdgas verflüssigt, wobei sich folgende Daten ergeben:

- 15 Im ersten Kühlkreis beträgt der Gasumlauf 180 t/h bei einer Verdichtung von 0,9 auf 38,4 bar, wozu für die Kompressoren 11 und 15 ein Kraftbedarf von 25,570 MW anzusetzen ist. Es ist interessant, daß das Verhältnis der ausgetauschten Wärmeenergie zu der logarithmischen Abweichung der mittleren Temperatur 17 246 MJ/h.K bzw. 3 265 MJ/h.K für die Austauscher 6 und 9 (4120 Mcal/h.K bzw. 780 Mcal/h.K) beträgt.

- 20 Der zweite Kühlkreis weist einen Gasumlauf von 452 t/h auf und der Kraftbedarf des Kompressors 27 ist 27,240 MW. Die thermische Dimensionierung des Austauschers 4 erfolgte auf der Basis von 42 488 MJ/h.K (10,15 Mcal/h.K), während die Unterteilung des Kühlmittels in die Teilströme 60 % verdampft unter niederem Druck und 40 % verdampft unter höherem Produkt ist.

- 25 Die Gesamtkapazität des Propankompressors beträgt 1 047 t/h und die Kraftaufnahme 27,580 MW. Die Austauscher sind relativ klein, da sie vernünftigerweise nicht auf einen größeren Wert als 41 860 MJ/h.K (10 000 Mcal/h.K) ausgelegt sind.

Beispiel 2 (Fig. 2)

- 30 Das Fließschema der Fig. 2 unterscheidet sich von dem der

Fig. 1 nur dahingehend, daß der dritte Kühlkreis mit einem gemischten Kühlmittel und einer Verdampfung mit drei Druckstufen betrieben wird.

Der dritte Kühlkreis umfaßt als wesentliche Teile die Verdichtung des dritten Kühlmittels mit Kompressor 42, Kühlung und Kondensation in dem Austauscher 54 mit äußerer Kühlquelle, Nachkühlung im Austauscher 55, Verdampfen im Austauscher 2 bei drei unterschiedlichen Druckstufen über die Ventile 56, 57 bzw. 58 zur Kühlung des dritten Kühlmittels selbst, die Kondensation des zweiten Kühlmittels und die Vorkühlung des zu verflüssigenden Gases und schließlich neuerliche Verdichtung der drei Teilströme der Leitungen 59, 60 bzw. 61.

Die Verdampfungsdrucke sind für äquimolares Gemisch von Ethan und Propan 4,4, 9,1 bzw. 16,3 bar für die erste, zweite bzw. dritte Stufe.

Die Strömung in den Leitungen 59, 60 und 61 beträgt 475, 255 bzw. 284 t/h in den drei Stufen, wobei der Kompressor eine Kraftaufnahme von insgesamt 25,600 MW hat. Dies ergibt eine bessere Effizienz des Kühlkreises im Vergleich mit einem solchen mit nur Propan, selbst bei vier Stufen. Die Wärmeaustauschkurven für das Kühlmittel sind wohl angepaßt an die Kurven, wie sich aus der Dimensionierung des Austauschers 2 auf der Basis von 109 255 MJ/h.K (26 000 Mcal/h.K) ergibt, ohne daß die minimale Temperaturabweichung zu irgendeiner Zeit $< 2^{\circ}\text{C}$ ist.

Beispiel 3 (Fig. 3)

Das Fließschema 3 unterscheidet sich von den Fließschemata 1 und 2 dahingehend, daß kein Kraftausgleich erforderlich ist und gleichzeitig gleiche Minimaltemperaturen in den drei

Kühlkreisen wie in den anderen Fliebschemata aufrechterhalten wird. Dieser Unterschied ergibt sich aus dem Fehlen des Expansionsventils 21 durch Vereinfachung des Austauschers 4 dahingehend, daß alle warmen Ströme mit der gleichen Temperatur austreten, und aufgrund der Anwendung eines
5 einzigen Kompressors 11 mit zwei Zwischenkühlstufen 63 und 64.

Damit verringert sich der Abgabedruck aus dem ersten Kühlkreis auf 19,5 bar, während - bei Beibehaltung des gesamten Kraftbedarfs - das Verhältnis des Kraftbedarfs der drei
10 Kompressoren 11, 27 und 42 etwa 2 : 3 : 3 ergibt.

Beispiel 4 (Fig. 4)

Das Fliebschema 4 zeigt eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens. Im ersten Kühlkreis erfolgt die
15 vollständige Kondensation des Kühlmittels und dessen Verdampfung unter zwei Drucken mit Aufwärmen der Ströme, die vom ersten Kompressor angesaugt werden.

Das erste Kühlmittel enthielt

20 69,72 mol% Methan
27,22 mol% Ethan und
3,16 mol% Stickstoff.

Es wird in den Kompressoren 11 und 15 auf 35,3 bar gebracht, dann in 17 anschließend teilweise in 18 54 % - im dritten Kreis mit Kühlmittelkondensat gemischt, teilweise in 65 im
25 Austauscher 66 gekühlt und anschließend den restlichen Kälteinhalt gewonnen.

Leitungen 67 und 19 führen erstes Kühlmittel bzw. Abstrom aus den Austauschern 66 und 2 über eine Leitung 68

22

zum Austauscher 4, worin es durch das zweite Kühlmittel verflüssigt wird und den Austauscher über Leitung 20 mit $-83,7^{\circ}\text{C}$ verläßt und in den Austauscher 6 eintritt, in welchem das erste Kühlmittel nachgekühlt wird, wie das verflüssigte Gas, auf -154°C . Beim Austritt aus 69 wird es auf die Leitungen 70, 71 in einem Mengenverhältnis 56,3 bzw. 43,7 % aufgeteilt und über die Ventile 72 bzw. 73 bei Drücken von 7,2 bzw. 0,43 bar weitergeführt. Die beiden Ströme verdampfen und werden in zwei unterschiedlichen Leitungen des Austauschers 6 auf $-86,7^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt. Sie werden im Austauscher 74 weiter aufgewärmt auf -34°C , worauf der Niederdruck-Teilstrom 75 im Kompressor 11 verdichtet, in 76 weiter auf Raumtemperatur aufgewärmt und nun dem Hochdruck-Teilstrom 77 beigemischt wird, welcher zwischenzeitlich im Austauscher 66 seinen restlichen Kälteinhalt abgegeben hat.

Der Kompressor 15 mit Zwischenkühlen in 16 bringt das Kühlmittel wieder auf 35,3 bar, womit der Kreis geschlossen ist. Die Gesamtkapazität der beiden Kompressoren beträgt 218 t/h und der gesamte Kraftbedarf 24,940 MW.

Der Austauscher 6 ist auf 25 535 MJ/h·K ($6,1 \cdot 10^3$ Mcal/h.K) ausgelegt.

Der zweite Kreis entspricht den vorhergehenden Ausführungsformen. Das zweite Kühlmittel enthält

	0,90 mol% Methan
	78,5 mol% Ethen und
25	20,6 mol% Propan.

Eintrittsdruck 0,8 bar und Ausgangsdruck 4,95 bar. Die Kondensation bei 35°C erfolgt unter einem Druck von 16,93 bar.

Die Saugverhältnisse in Bezug auf die Gesamtkapazität beträgt 75,1 bzw. 24,9 % und die Gesamtleistung 442,5 t/h, wobei

23

in den Austauschern 4 und 74 das Nachkühlen in Mengenan-
teilen von 66,2 bzw. 33,8 % stattfindet. Der Kraftbedarf des
Kompressors 27 liegt bei 24,310 MW und der Austauscher 4 ist auf
53 999 MJ/h·K ($12,9 \cdot 10^3$ Mcal/h.K) ausgelegt.

- 5 Auch der dritte Kühlkreis entspricht der vorherigen Ausfüh-
rungsform. Das dritte Kühlmittel enthält 50 mol% Ethan und
50 mol% Propan. Der Durchsatz in der ersten Stufe ist
464,3 t/h, in der zweiten Stufe 253 t/h und in der dritten
Stufe 248,4 t/h. Die Saugdrucke entsprechen 4,1 bzw. 8,5
10 bzw. 16,2 bar.

Der Abgabedruck ist 27,9 bar und der Kraftbedarf des Kom-
pressors 24,800 MW. Der Austauscher 2 ist auf 80 790 MJ/h·K
($19,3 \cdot 10^3$ Mcal/h.K) ausgelegt.

- 15 In obigen Beispielen wurde eine Raumtemperatur von 30°C an-
genommen. Ein theoretisch reversibler Verflüssigungskreis
unter gleichen Bedingungen, wie in obigen Beispielen, würde
einen Gesamtkraftbedarf von 37 725 MW bei einer thermodyna-
mischen Effizienz von 48,2 % erfordern. Berücksichtigt man,
daß bei guten bekannten Verfahren die thermodynamische
20 Effizienz im allgemeinen 43 % ist und daß für den wirksam-
sten bekannten Prozeß (the Precooled Tealarc) beispielswei-
se 46,4 % angegeben wird, ist die überlegene Wirksamkeit
des erfindungsgemäßen Verfahrens erkennbar.

1A-59 458

Snamprogetti S.p.A.

27-

Nummer:

Int. Cl. 4:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

35 21 060

F 25 J 1/00

12. Juni 1985

12. Dezember 1985

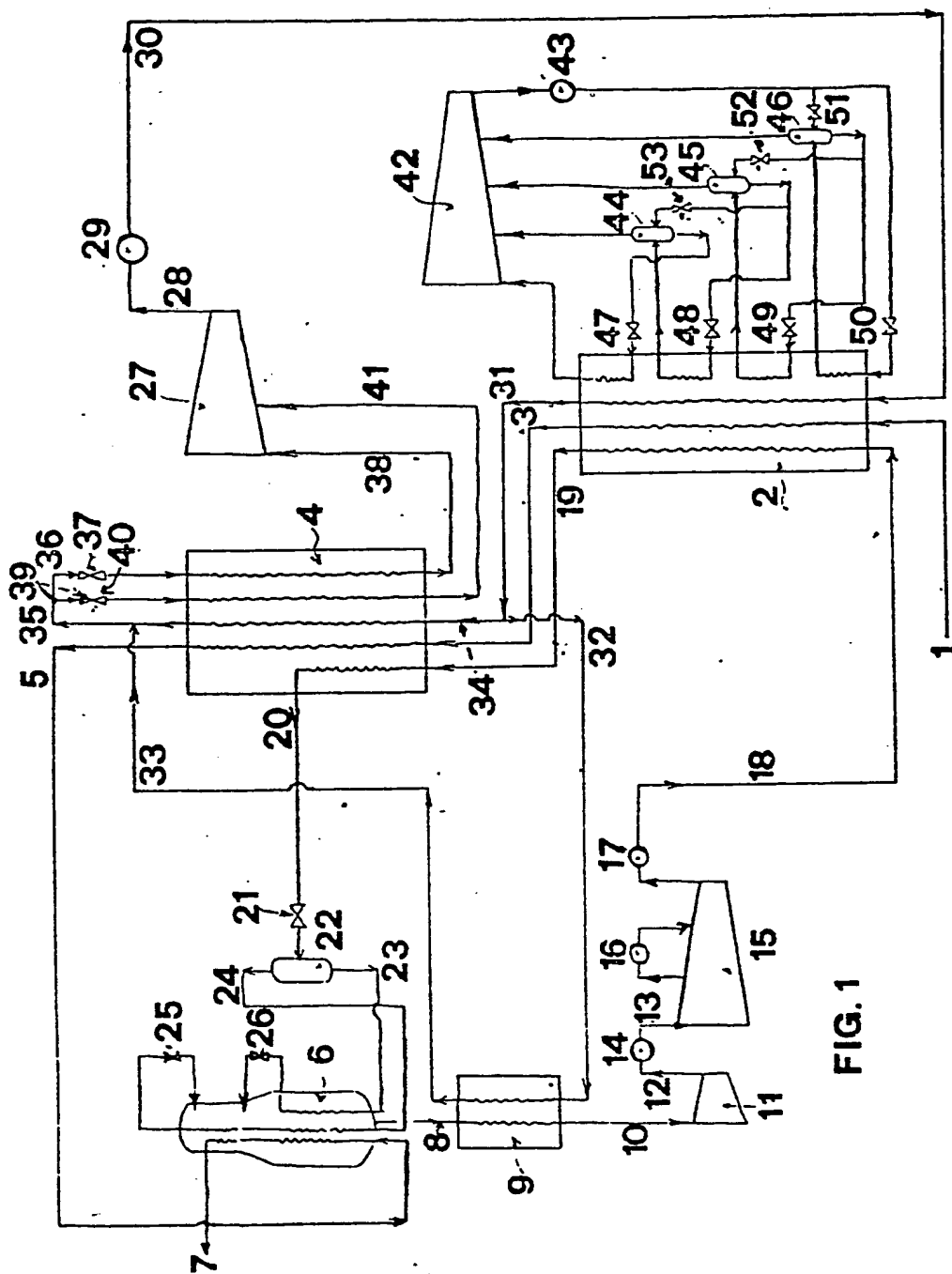


FIG. 1

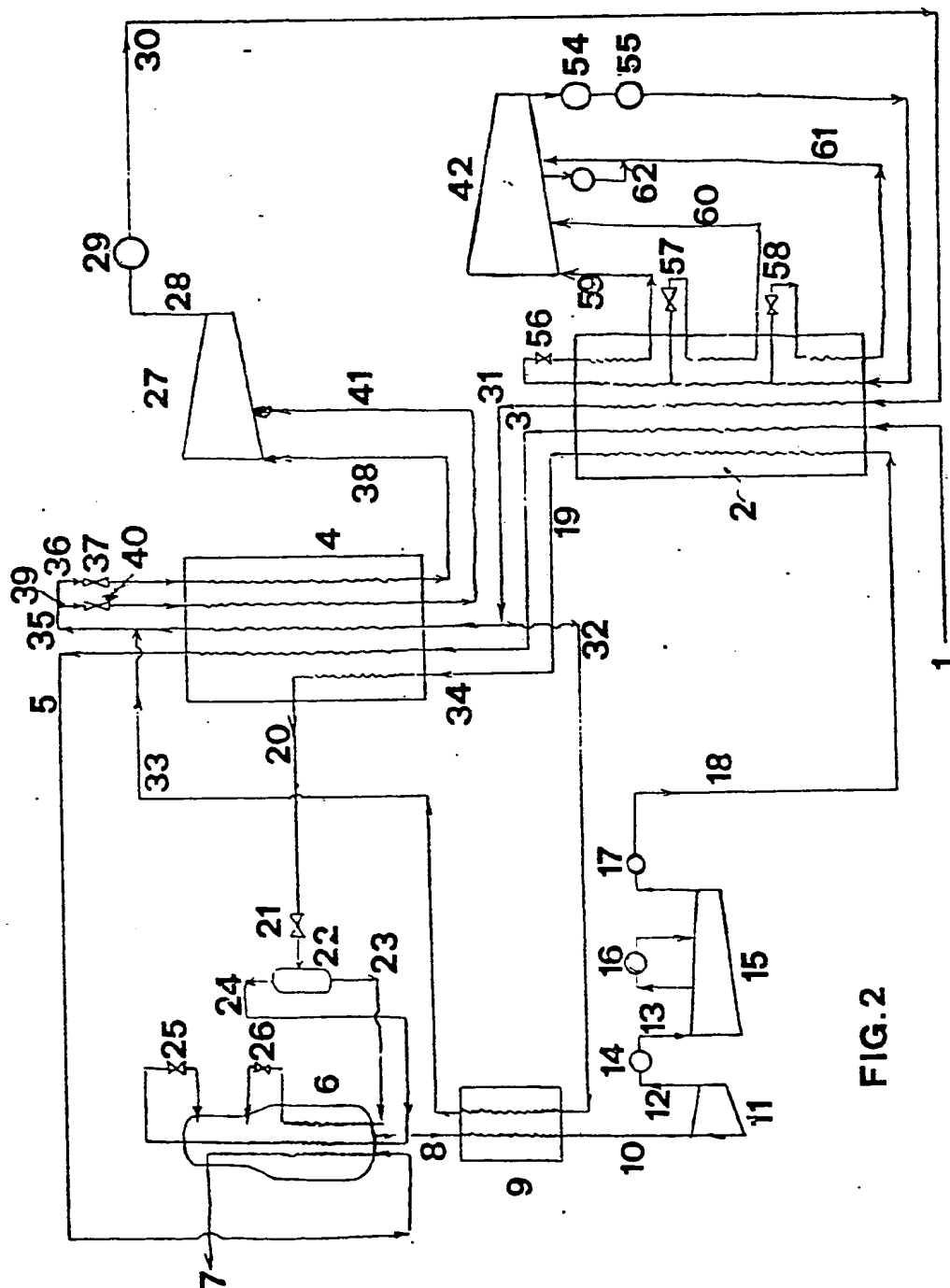


FIG.2

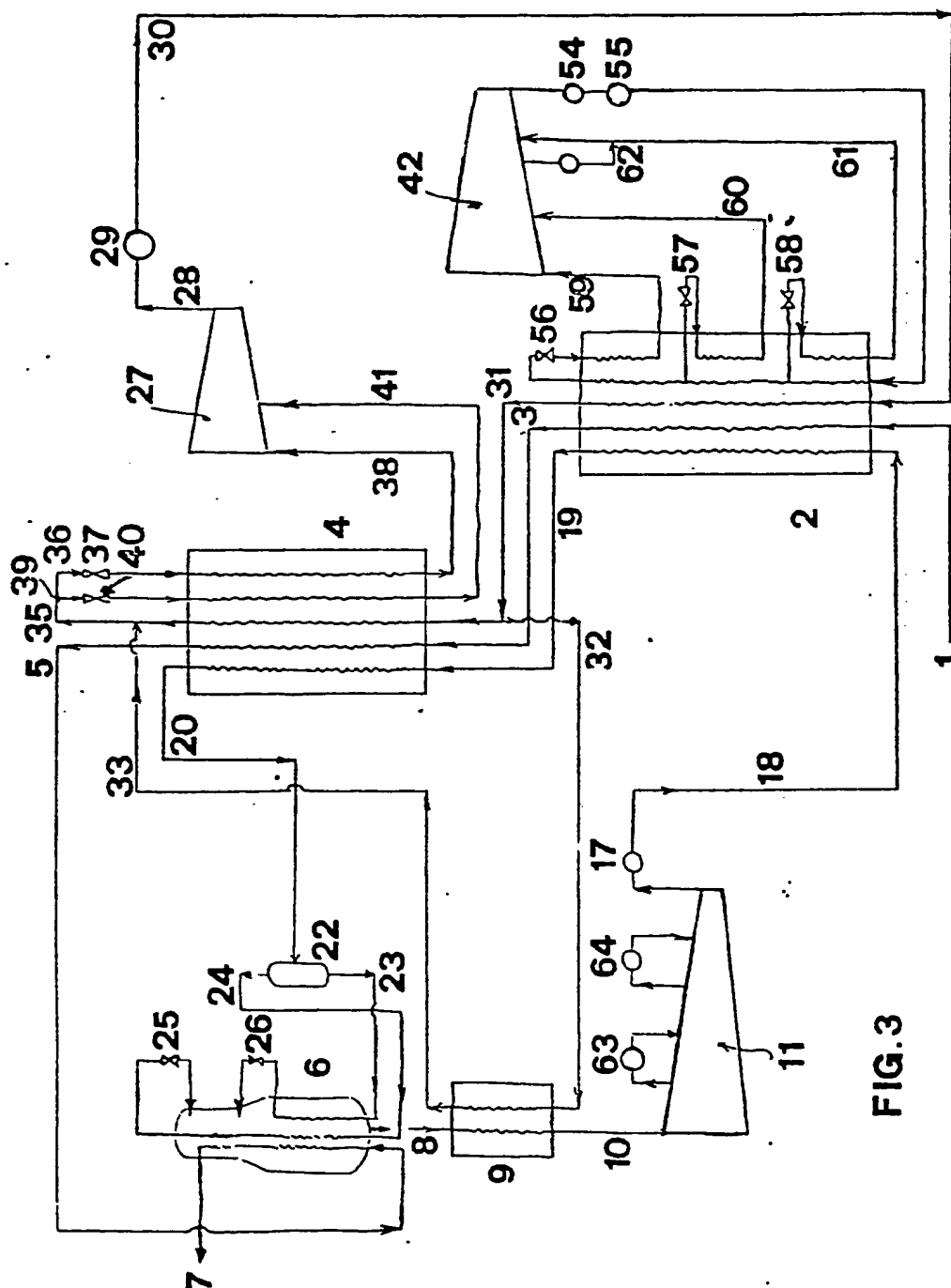


FIG. 3

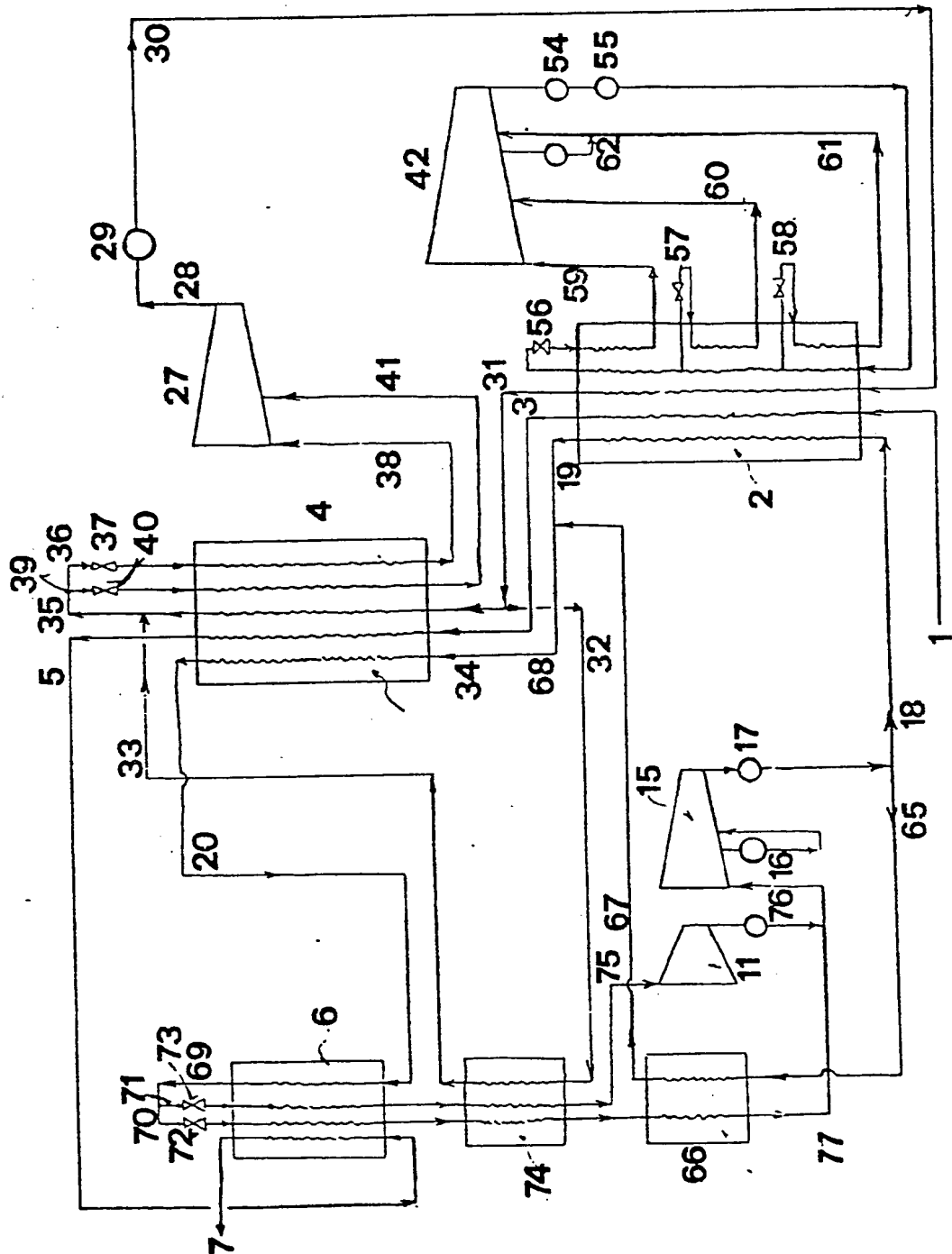


FIG.4